

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平5－204151

(43)公開日 平成 5 年(1993) 8 月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/028				
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211－4 J		
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
7/027	5 0 2			
7/033				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4－131174	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 5 月22日	(72)発明者	池田 正紀 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3－316448	(72)発明者	高橋 秀明 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内
(32)優先日	平 3 (1991)11月29日	(72)発明者	山田 浩 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本（J P）		

(54)【発明の名称】 光重合性導電ペースト組成物

(57)【要約】

【目的】 フォトリソグラフを用いてパターン化し、その後の焼成工程によって金属導電体層を形成するための光重合性導電ペースト組成物を提供する。

【構成】 チオキサントン系色素及びアミン化合物からなる光ラジカル発生剤、多官能性ラジカル重合性モノマー、バインダーポリマーからなる感光性樹脂組成物に金属粉末を混合することにより得られる光重合性導電ペースト組成物

【効果】 従来のペーストでは不可能であった高い導電性を有する厚膜ファインパターンを得ることが可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)、(B)、(C)3成分から成る感光性樹脂組成物5重量部に対して、金属粉末20～500重量部を加えてなる光重合性導電ペースト組成物において、(C)成分である光ラジカル発生剤がチオキサントン系色素及びアミン化合物からなることを特徴とする光重合性導電ペースト組成物。

(A)：バインダーポリマー50重量部

(B)：多官能性ラジカル重合性モノマー10～300重量部

(C)：光ラジカル発生剤0.1～10重量部

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、写真製版技術によってパターン化し、その後の焼成工程によって金属導電体層を形成するための光重合性導電ペースト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高密度多層回路基板上にパターン化した厚膜絶縁体、抵抗体、導電体層を得るために、有機バインダーに無機粉末を混合した非感光性のペースト材料をスクリーン印刷等の印刷技術を用いて基板上にパターン化させ、その後の焼成工程によって有機バインダーを飛散させることが行われていた。

【0003】しかしながら、スクリーン印刷法では、工業的に安定して100 μ m以下の線幅を有する絶縁体、抵抗体、導体等のパターンを形成することは困難であった。また、この限界付近ではスクリーンの製版精度も悪く誤差を生じ易いという問題点がありパターンの高密度化が困難であった。そこで、スクリーン印刷法の限界をやぶる高密度パターンを得ることを目的として感光性樹脂組成物と無機粉末とを混合した感光性を有するペーストの研究が行われてきた。特にその中でも微細な配線パターンの要求の高い導電ペースト材料は重要であり、より微細なパターンの形成にともない、形成されたパターンがより高い電気伝導性を有することが求められる。導電ペースト組成物については感光性樹脂と金属粉末とを混合した感光性導電ペースト組成物の検討が行われてきた(例えば、特開昭54-121967号公報、特開昭54-13591号公報、特開昭59-143149号公報、ヨーロッパ特許出願公開第414167号明細書)。

【0004】高い電気伝導性、高い寸法安定性、低い残存カーボン量の金属パターンを得るためには、金属粉末を高濃度に含有する必要がある。しかし、一般的に金属粉末を含有する系では光線透過性が低く、高濃度に金属粉末を含有させた感光性導電ペースト材料を用いてパターンを形成することは困難である。例えば、上記の特開昭54-121967号公報、特開昭54-13591号公報、特開昭59-143149号公報において、金

属粉末を含有させた実施例の記載では、最も多量に金属粉末を含有させた系が45重量%であった。本発明者も、前記特許に記載されているポリメチルメタクリレート、2官能性アクリレートモノマー、ベンジルジメチルケタール重合開始剤からなる感光性樹脂成分に銅粉末70重量%含有する銅ペースト組成物においてフォトリソグラフィーを用いてパターンの形成を試みたが、露光部の深さ方向への硬化性が不十分でパターンの形成はできなかった。

10 【0005】また、ヨーロッパ特許出願公開第414167号明細書において、銅粉末を82重量%含有させた実施例の記載では、約10 μ mの膜厚でシート抵抗値4m Ω /□が得られているが、この値はバルク銅の電気伝導度の約半分の値にとどまるものである。本発明者は、更に高い電気伝導性を有するファインパターンを得るためにはより高濃度に金属粉末を含有させることが必要であると考え、比較例-4に示したようにヨーロッパ特許出願公開第414167号明細書と類似の感光性樹脂系で、銅粉末を90重量%含有させて電気伝導性の非常に高いファインパターン作成を試みた。しかし、この系では露光部と未露光部のコントラストが悪くファインパターンの形成はできなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、非常に電気伝導性の高い厚膜ファインパターンの形成が可能である、高濃度に金属粉末を含有した光重合性ペースト組成物を提供することを目的とする。

【0007】

30 【課題を解決するための手段】本発明者らは、感光性樹脂組成物を鋭意検討した結果、特に光ラジカル発生剤としてチオキサントン系色素とアミン化合物からなる光ラジカル発生剤を用いることにより非常に高濃度に金属粉末を含有したペーストにおいても、バルク金属の電気伝導度に匹敵する電気伝導性を有する微細なパターンの形成が可能であることを新たに見だし、研究の結果、本発明の完成に至った。本発明は、チオキサントン系色素とアミン化合物からなる光ラジカル発生剤を含む組成物が光重合性導電ペーストとして極めて有効であるという発見に基づくものである。

40 【0008】すなわち、本願発明は下記のとおりである。

1. 下記の(A)、(B)、(C)3成分から成る感光性樹脂組成物5重量部に対して、金属粉末20～500重量部を加えてなる光重合性導電ペースト組成物において、(C)成分である光ラジカル発生剤がチオキサントン系色素及びアミン化合物からなることを特徴とする光重合性導電ペースト組成物。

(A)：バインダーポリマー50重量部

(B)：多官能性ラジカル重合性モノマー10～300重量部

3

(C) : 光ラジカル発生剤0.1~10重量部
本発明の光重合性導電ペースト組成物(以下、ペースト組成物という。)において、金属粉末を83重量%以上という高濃度に含有していても、フォトリソグラフィによるパターン化が可能である。又、このペースト材料により、露光、現像に続く焼成工程において非常に高い電気伝導性を有する金属微細パターンの形成を可能にした。

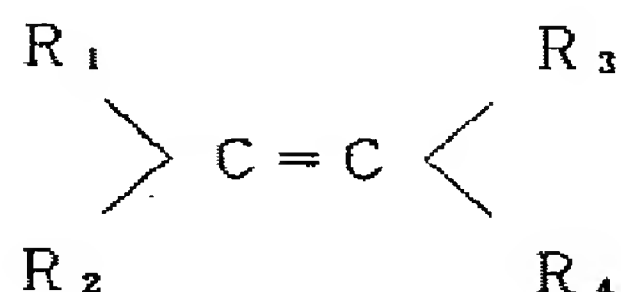
【0009】本発明は、バインダーポリマーに多官能性ラジカル重合性モノマーおよび光ラジカル発生剤を添加して感光性を付与し、さらに上記化合物から形成される感光性樹脂組成物に導電性金属粉末を混合した光重合性導電ペースト組成物を提供するものである。また、この組成物を露光、現像する工程とその後焼成する工程により、金属を主成分とする導電体層を形成するものである。

【0010】本発明における感光性樹脂組成物とは、バインダーポリマー、多官能性ラジカル重合性モノマーおよび光ラジカル発生剤の3成分からなる。以下に詳細に述べる。本発明に用いるバインダーポリマーとは、多官能性ラジカル重合性モノマーと相互侵入網目構造を形成するための高分子量体であり、アクリル系、アミド系、イミド系、ポリアルキレングリコール系、スチレン系、エポキシ系、ポリオレフィン系など各種の高分子量体を用いることができる。特に限定しないが、1種以上のエチレン性不飽和化合物より形成される重合体であって、カルボキシシル基を1個以上含有するエチレン性不飽和化合物のモノマーユニットを少なくとも1モル%含有することを特徴とする重合体が特に好ましい。エチレン性不飽和化合物として各種の化合物が使用できるが、熱によって容易に解重合あるいは分解し、カーボンその他の物質がほとんど残存しない重合体を形成するモノマーが好ましい。

【0011】本発明に使用できるモノマーユニットの例としては、各種の重合性ビニルモノマーが使用できるが例えば下記化1で示した化合物あるいは無水マレイン酸のような環状酸無水物型化合物を挙げることができる。

【0012】

【化1】



【0013】〔式中、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシシル基、エステル基、アミノ基、アシル基、アルコキシ基、ヒドロキシシル基、アセトキシ基、低級アルキル基、フェニル基、あるいはハロゲン原子、カルボキシシル基、エステル基、ヒドロキシシル基、アミノ基等の置換基で置換された低級アルキル基、

4

あるいは一般式-COOR₅または-CONHR₅〔式中、R₅は水素原子、アシル基、炭素数1~18のアルキル基、又はアルキル基のエステル基、ヒドロキシ基、アリル基、アシル基、エチレンオキシド基、カルボン酸無水物基、アクリル基、メタアクリル基等による置換体、又は式(CH₂-CHR₆-O)_nR₇〔式中、R₆は水素又はメチル基、R₇は炭素数1~4のアルキル基、n=1~9〕で示される基〕、あるいはハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、カルボキシシル基、ヒドロキシシル基等の置換基で置換されたフェニル基を示す。〕その具体例としては例えば以下のようなモノマーが挙げられる。メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、イソブチルメタアクリレート、ラウリルメタアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-ヒドロキシメタアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアメタアクリレート、ヒドロキシブチルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレート等のメタアクリレート類あるいはアクリレート類、スチレン、クロロメチルスチレン、α-メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0014】これらのうち特にメチルメタアクリレート、スチレンおよびα-メチルスチレンを含有するポリマーが非酸化性雰囲気中における焼成においても熱分解性が特に優れているので好ましい。上記化1で代表される不飽和化合物の一例であるカルボキシシル基を具えたエチレン性不飽和化合物として良好なものとして、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等がある。

【0015】H₂O又はアルカリ等と容易に反応しカルボン酸やカルボキシレートを生ずる置換基、例えば各種のカルボン酸無水物基もカルボキシシル基と同様の効果を発現する。その例としては例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシシル基に低級脂肪酸無水物、低級脂肪酸ハロゲン化物等を反応させて得られる前記カルボキシシル基を有するエチレン性不飽和化合物のカルボン酸無水物を挙げることができる。あるいは、無水マレイン酸等の環状酸無水物型化合物を用いることができる。

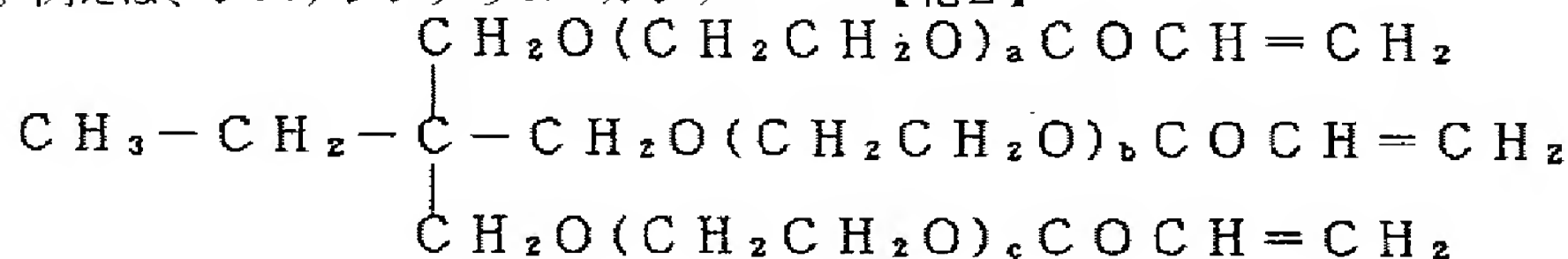
【0016】用いるバインダーポリマーの分子量は特に限定しないが、通常重量平均分子量(以下、分子量という。)が1000から300万の間の重合体を使用されると導電性粉末の保持性が悪くなり好ましくない。又、分子量が300万を越えると溶剤および現像液への溶解性が悪化し、ペースト組成物の作成工程および現像工程において問題となる。好ましくは分子量が1万から300万の重合体、特に好ましくは分子量が6万から100

万の重合体、更に好ましくは分子量が10万から100万の重合体を選択できる。また、分子量分布のそろった重合体を使用することが現像特性を向上させるためには好ましい。

【0017】本発明で用いるバインダーポリマーにおいて、1モル%以上のカルボキシル基含有モノマーユニットを有するポリマーの使用が、微細パターン of 現像特性を向上させるので好ましい。バインダーポリマー中のカルボキシル基含有モノマーユニットの含有量により、現像工程において使用する現像液が異なる。水系現像液を使用するためにはポリマー中のカルボキシル基含有モノマーユニットの含有率は、ラジカル重合性モノマーとの兼ね合いによるので一概に言えないが、5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは15モル%以上である。カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率が5モル%より少ない場合、水系現像液に難溶となるので好ましくない。また、極性有機溶剤で現像する場合には、カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率の上限は特に限定しないが、非極性有機溶剤で現像する場合には、カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率は10モル%以下好ましくは5モル%以下である。10モル%を越えてカルボキシル基含有モノマーユニットが含有されると非極性有機溶剤に難溶となるので好ましくない。

【0018】本発明に使用される多官能性ラジカル重合性モノマーとは、光ラジカル発生剤の作用によりラジカル重合反応する官能基を分子内に2個以上含有する化合物である。例えばアクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、マレイン酸エテル、アリル基、ビニルエテル、ビニルアミノ基、アセチレン性不飽和基等を分子内に含有する化合物を挙げることができる。これらの化合物は光ラジカル発生剤の作用により重合反応し、前記バインダーポリマーと相互侵入網目構造を形成することによりゲル化して現像液に不溶となる重合組成物を形成する。

【0019】ラジカル反応するモノマーは各種の化合物を使用できるが、多官能性アクリレート又は多官能性メタアクリレートモノマーが特に重合性が高くゲル化しやすいので好ましい。例えば、ジエチレングリコールジア*



【0022】

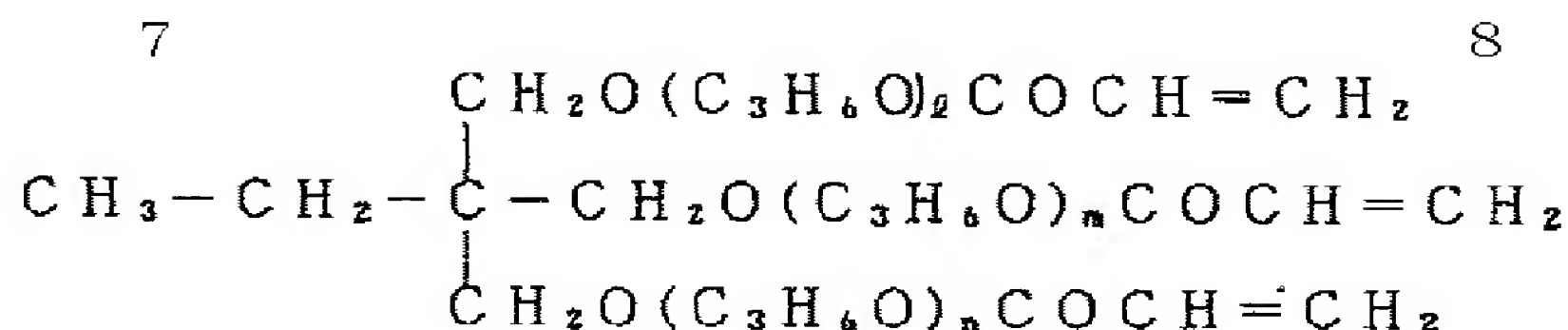
※ ※【化3】

*クリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート等のポリエチレングリコールジアクリレート、あるいはポリウレタンジアクリレート類およびそれ等に対応するメタアクリレート類、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、化2に構造を示したエチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、化3に構造を示したプロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、化4に構造を示したエピクロヒドリン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、化5に構造を示したエチレンオキシド変性リン酸トリアクリレート、化6に構造を示したエピクロヒドリン変性グリセロールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート等に代表される多官能アクリレートあるいはそれ等に対応するメタアクリレートモノマーを選択することができる。またポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等のカルボキシル基含有ポリマーにブタンジオールモノアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート等をエステル化、アミド化反応させアクリレート基を導入した多官能アクリレート類を用いることができる。

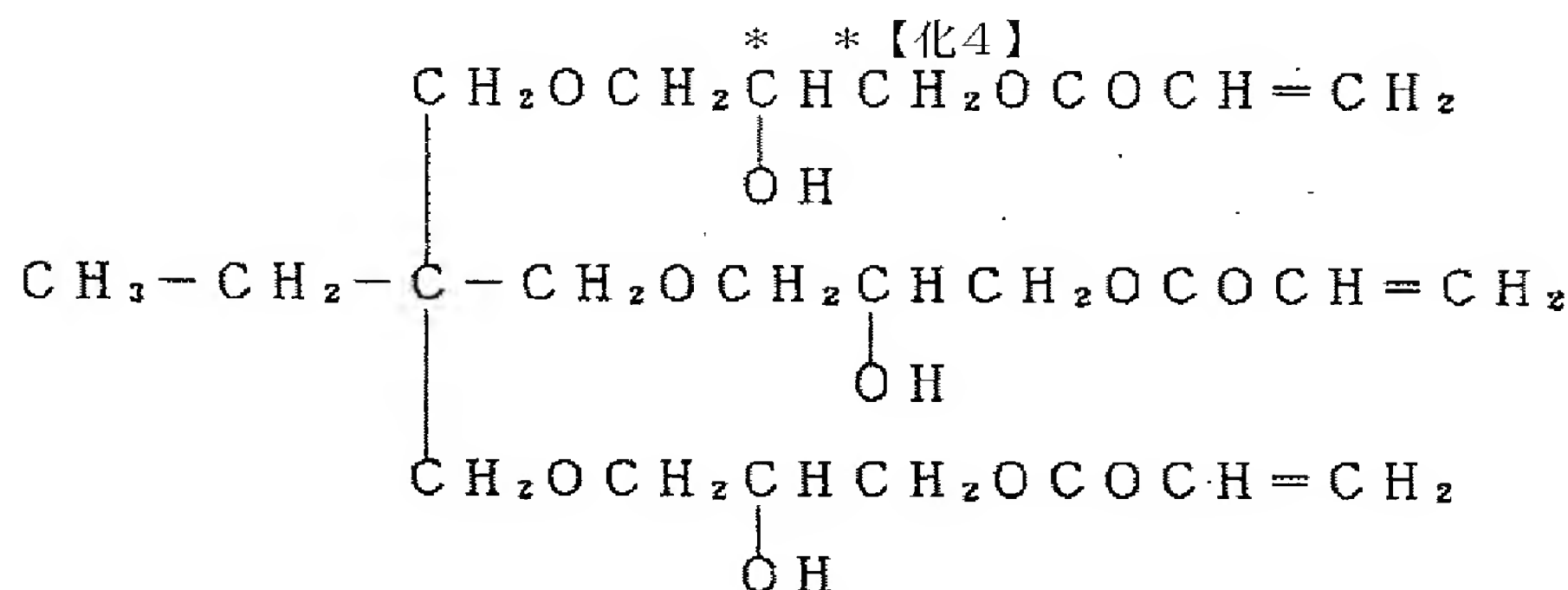
【0020】特に2官能、3官能および4官能モノマーを用いた系で光重合感度の高い光重合性導電ペースト組成物が得られた。これらの多官能性ラジカル重合性モノマーは、単独あるいは混合物であっても良い。本発明における感光性樹脂組成物には単官能モノマーが入っていてもかまわない。その含有量は多官能性ラジカル重合性モノマー全量の50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。単官能モノマーを50重量部を越えて含有させると、ペースト組成物の露光部の重合体との相互侵入網目構造の形成が不十分となり、ゲル化の低下をもたらすため好ましくない。

【0021】

【化2】

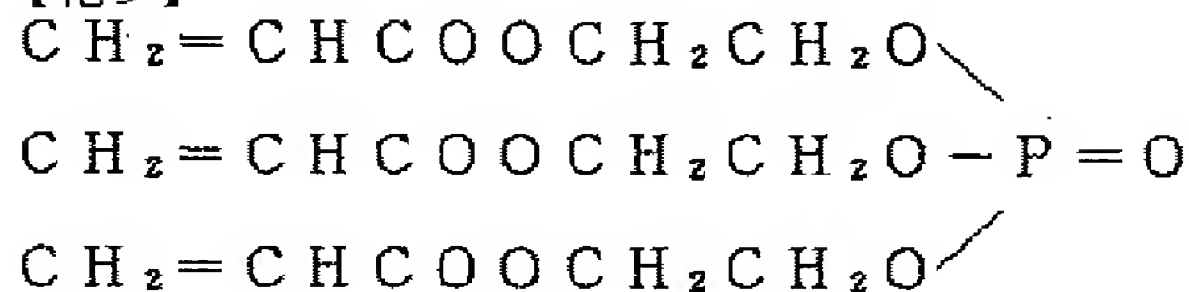


【0023】



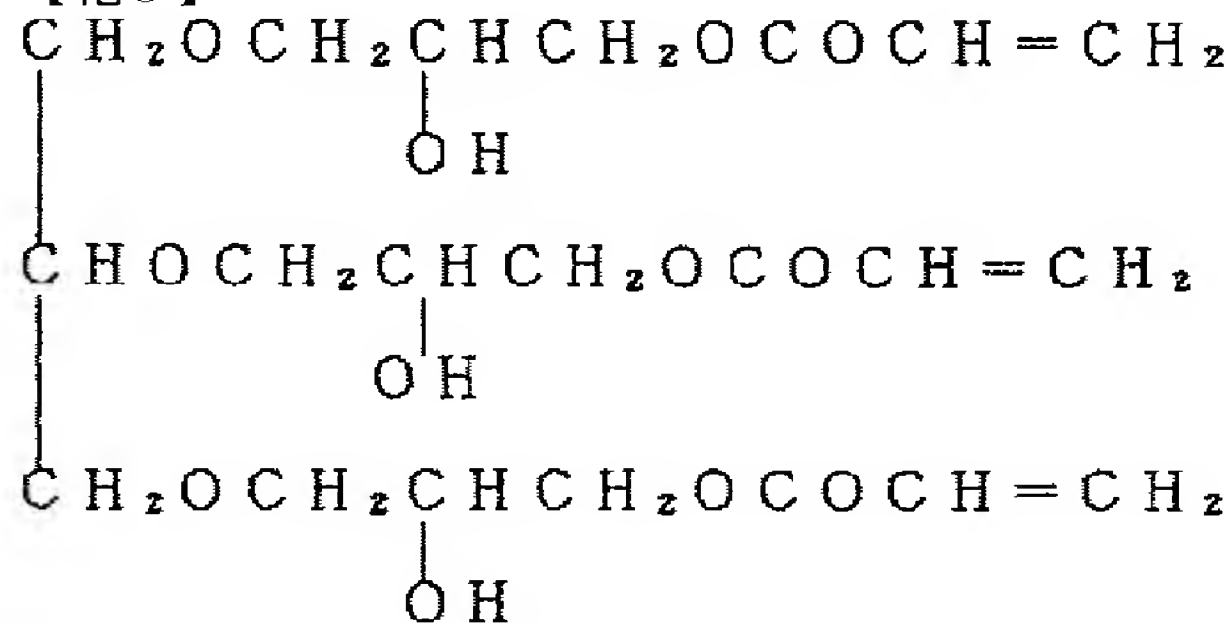
【0024】

【化5】



【0025】

【化6】

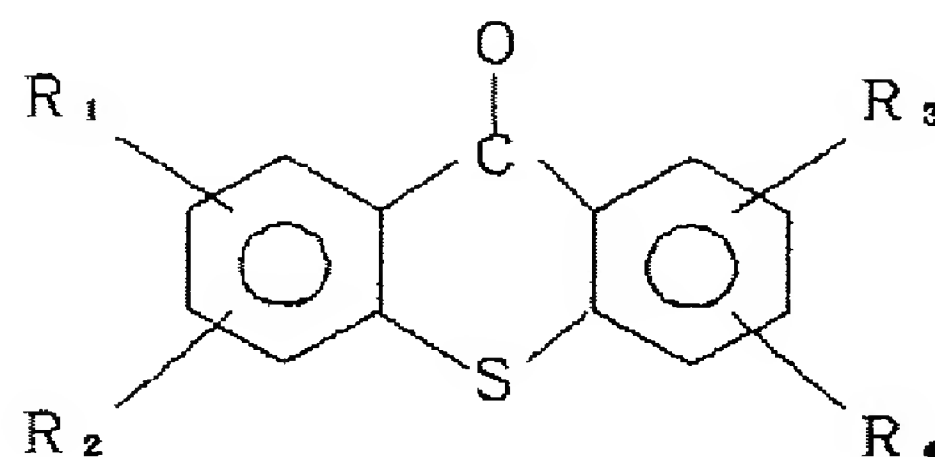


【0026】本発明の光ラジカル発生剤は、チオキサントン系色素及びアミン化合物からなり、バインダーポリマー(A)50重量部に対して0.1~10重量部添加する。0.1重量部より少ない光ラジカル発生剤の添加量ではペースト組成物の光硬化性が低く好ましくない。また、10重量部を越えて添加しても光硬化性の向上は見られず、逆に硬化性を低下させるので好ましくない。本発明の光ラジカル発生剤として用いられるチオキサントン系色素とは、分子内にチオキサントン構造を有する化合物であり、例えば下記化7で示される化合物を用いることができる。当該化合物の中でも例えば、2、4-ジエチルチオキサントン、2、4-ジメチルチオキサントン※50

※トン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2、4-ジクロルチオキサントン、2、4-ジプロピルチオキサントン等及びその誘導体を挙げることができる。これらの単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0027】

【化7】



【0028】(式中、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、エステル基、アシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、アセトキシ基、低級アルキル基、あるいはハロゲン原子、カルボキシル基、エステル基、ヒドロキシル基、アミノ基、フェニル基等の置換基で置換された低級アルキル基を示す。)また、チオキサントン系色素との組み合わせで用いる必須成分であるアミン化合物として脂肪族、芳香族アミンが使用される。例えば、トリエチレンテトラミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、4、4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4、4'-ジエチルアミノフェノン、4、4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチ

ル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等を挙げることができる。特に4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等の芳香族アミンが好ましい。アミン化合物はチオキサントン系色素1重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは、0.5~5重量部の範囲で添加できる。上記範囲以外の添加は、ペースト組成物の光硬化性の向上に寄与しないので好ましくない。

【0029】本発明に用いる感光性樹脂組成物中のバインダーポリマーと多官能性ラジカル重合性モノマーとの割合は、光重合性導電ペースト組成物のパターン形成特性に重要である。それぞれの割合は、次の範囲にあることが望ましい。

バインダーポリマー：50重量部

多官能性ラジカル重合性モノマー：10~300重量部

多官能性ラジカル重合性モノマーが300重量部を越えるとペースト組成物として良好な粘度を維持することが困難となる。又露光、現像工程におけるパターン形成性が悪くなり好ましくない。又多官能性ラジカル重合性モノマーが10重量部以下になると露光部と未露光部の現像工程における溶解性の差が少なくなり、パターン形成性が悪化し好ましくない。好ましくは20~100重量部、より好ましくは30~80重量部の多官能性ラジカル重合性モノマーをバインダーポリマーに添加する。

【0030】又、必要に応じて熱重合禁止剤、溶剤、表面酸化を防止するための防錆剤等を加えることができる。熱重合禁止剤としては、通常知られているハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ト-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノールおよびその誘導体、銅あるいは鉄等の塩類等が使用できる。使用量は感光性樹脂組成物100に対して0.01~1重量部程度加えれば熱的な重合を抑えることができる。

【0031】また、焼成後の基板との接着性を向上させるために、ガラスフリット等を添加することができる。その添加量としては金属粉末の5重量%以下にすることが好ましい。10重量%を越えて添加すると焼成後の電気伝導性を低下させる原因となるので好ましくない。又溶剤の添加は本発明の光重合性導電ペースト組成物を基板上に塗布する時のペースト粘度を調整するために行うもので、溶剤の沸点としては60~260℃のものが操作性が良い。60℃以下のものは揮発性が高く、ペースト混練時に高粘度化をもたらす、また保存安定性を低下させるという問題点がある。又、260℃以上のものを用いると乾燥が不十分となり、露光時にマスク面に密着させることが困難となる。適当な溶剤としては例えば、n-メチルピロリドン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチ

レングリコールモノエチルエーテルアセテート等の高沸点の多価アルコールの誘導体、キシレン等の高沸点の芳香族化合物、ケトン類、エステル類、テルペン類がある。

【0032】本発明において金属粉末としては、金、銀、白金、パラジウム、銅、アルミニウム、ニッケル、タングステン等の金属単独あるいは合金粉末、他の金属で表面を被覆した金属粉末等を用いることができる。特に金、銀、白金、パラジウム、銅の単独あるいは合金粉末、又は金、銀、白金、パラジウム等の貴金属で被覆した銅粉末が好ましく用いることができる。

【0033】粒径の小さな銅系金属粉末の表面は酸化されやすく、金属中の酸素含有量が多い。酸素含有量が多い粉末を使用した場合、ペースト調整中あるいは保存中にペーストの粘性が増大し、ペースト状態を保持することができなくなる場合がある。このような問題を避けるためには、表面の酸化による粉末中の酸素含有量が2重量%以下、好ましくは0.5重量%、より好ましくは0.2重量%以下の金属粉末を用いることが効果的である。酸素含有量のより少ない金属粉末を得るために還元性ガス雰囲気での焼成による表面酸化物層の還元処理が有効である。

【0034】金属粉末と感光性樹脂組成物との割合は、感光性樹脂組成物の合計量5重量部に対して金属粉末が20~500重量部、好ましくは25~300重量部、より好ましくは25~95重量部の範囲で選択できる。金属粉末の割合が20重量部以下の場合、充填密度が充分でないために焼成時に金属粉末同士がうまく焼結せず、バルク金属の電気伝導度に匹敵する程の高い電気伝導性を有しかつ十分な強度を有する導電体層を形成することができない。又有機物成分を充分飛散させることが出来ないために残存カーボン量が多い膜が形成されるため好ましくない。さらに、焼成工程において体積収縮が顕著となるため寸法安定性が低下する問題も生じる。又、金属粉末の割合が500重量部を越えると、感光性樹脂組成物の含有量が少なすぎるためパターンの形成ができない。

【0035】金属粉末の形状は球状、柱状、薄片状等任意の形状のものが使用できる。又、粉末の粒径は形成する導電体層のパターンの大きさおよび膜厚によって異なるが、一般に100μm程度の線幅のパターンを形成する場合には、50μm以下の粒径のものが使用できるが、特に線幅が50μm程度のパターンを得るためには、用いる粉末の粒径は通常は0.01~10μmの範囲のものが使用され、好ましくは0.1~10μmの範囲のものが使用される。また、粒径がこの範囲に分布している粉末を使用することもできるが、0.4~5μmの粒径の粒子が80wt%以上含有する粉末の使用が好ましい。0.01μmより小さな粒子を使用した場合、銅等の単金属は非常に酸化され易く導電性の高いパター

11

ンを形成することが困難となる。また、 $50\mu\text{m}$ 程度のパターンを得るためには、 $20\mu\text{m}$ より大きな粒子を使用した場合、パターンの解像度が低い。また、表面が酸化しやすい銅系の金属粉末をポリマー等でコートする等の表面処理を施した粉末を使用することもできる。

【0036】本発明の光重合性導電ペースト組成物の基板への塗布はスクリーン印刷、ロールコーターあるいはドクターブレード等を用いた通常の方法で行うことができる。基板上に塗布されるペースト組成物の膜厚は特に限定しないが、 $50\mu\text{m}$ 程度のパターンを得るためには

$50\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。

【0037】光重合性導電性ペースト組成物を基板に塗布し乾燥後、近紫外光線又は紫外光線を用いて露光する。光重合性導電ペースト組成物の調整およびパターン化工程の操作性を考慮すると、光ラジカル発生剤として近紫外線あるいは紫外線領域の波長範囲に分光感度を有する化合物を用いることが好ましいので、 450nm より短波長側の光が発生する光源を用いることが好ましい。例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノン灯、あるいはこの波長範囲の光を発生するレーザー等の光源

を用いることができる。

【0038】本発明で使用するバインダーポリマーのなかでもカルボキシル基含有バインダーポリマーを用いた場合には感光性樹脂組成物中の金属粉末の分散性が極めて高い。そのため露光後に水系現像液あるいは有機溶剤系現像液で現像する場合、未露光部の金属粉末は微粒子状に系外にほぐれ出し、しかも高濃度に金属粉末を含有した組成物においてもそのほぐれ出す速度が極めて早い等、感光性樹脂組成物にカルボキシル基を含有していないバインダーポリマーを使用した従来の感光性樹脂組成物を有機溶媒で現像する場合よりもはるかに優れた現像特性を示す。

【0039】水系現像液としては弱アルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ現像液の例としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機アルカリおよびヒドロキシトリメチルアンモニウム、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、エタノールアミン等の有機アミン類等の有機アルカリ水溶液を使用することができる。アルカリ水溶液の濃度は、 0.1 重量%以上 5 重量%以下、好ましくは 0.3 重量%以上 2 重量%以下である。 5 重量%より高濃度のアルカリ水溶液を用いても現像速度は向上せず、また 0.1 重量%より希薄な水溶液を用いた場合には現像速度が遅くなるので好ましくない。アルカリ水溶液で未露光部を溶出させた後、水を用いて余分なアルカリ溶液を除くリンス行程が有効である。

【0040】有機溶剤系現像液としては、本発明で使用する感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であれば使用する

12

ことができる。本発明で使用する現像方法としては通常の方法と用いることができる。例えば、現像液中に浸すディップ方法、現像液を噴霧するスプレー法等を挙げることが出来る。特に、微細パターン形成のためにはスプレー現像法が極めて有効である。

【0041】本発明では、現像工程により形成されたペースト組成物パターンを焼成する工程を経て電気伝導性の高い金属パターンを得ることができる。上記焼成する工程とは、ペースト組成物中の感光性樹脂組成物を飛散させ、かつ金属粉末を焼結させる工程をいう。酸化しやすい銅系の金属の場合、非酸化性雰囲気中での焼成が好ましい。非酸化性雰囲気を形成するためのガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン等の不活性ガスを使用することができ、酸素濃度は 100ppm 以下好ましくは 50ppm 以下に保つ必要がある。又酸化しやすい金属の場合、水素、一酸化炭素等の還元性ガスあるいは前記の不活性ガスとの混合ガス等を用いることができる。焼成温度は使用する感光性樹脂組成物の種類によって異なるが、有機成分を飛散させるために少なくとも感光性樹脂組成物の分解温度以上の温度にする必要がある。また使用している金属の焼結温度以上にすることにより金属粉末どうしが焼結するため、高い電気伝導性を有する導電体層を得ることができる。したがって、焼成温度は感光性樹脂組成物や金属の種類により異なるが、通常は $300\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $400\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲が使用される。

【0042】

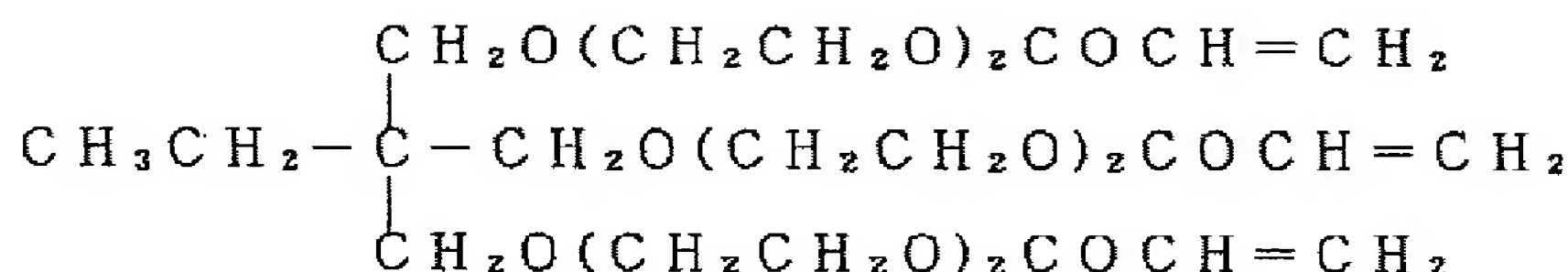
【実施例】本発明を以下の実施例および比較例で具体的に説明するが、これに限定されるものではない。以下の実施例で示した重量平均分子量は下記のGPC（ゲルパーメーションクロマトグラフィー）を用いて測定した。GPT：日本分光製、（ポンプ：TRI ROTAR-V、カラム：Shodex A-800P（プレカラム）、A-80M $\times 2$ 本直列、溶出液：THF、標準ポリスチレン試料により検量線を作成し重量平均分子量を測定した。）

【0043】

【実施例1】メチルメタアクリレート 65 モル%、メタアクリル酸 25 モル%およびブチルアクリレート 10 モル%からなる分子量 13 万のバインダーポリマー 50 重量部に対し、下記化8に示されるエチレンオキシド変性トリメリロールプロパンアクリレート 50 重量部、2、4-ジエチルチオキサントン 1.5 重量部、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル 3.5 重量部、およびn-メチルピロリドン 135 重量部をかくはんし、感光性樹脂組成物を得た。

【0044】

【化8】



【0045】この感光性樹脂組成物5重量部に対して、平均粒径3 μm の銅粉末45重量部を3本ロールミルで混練し、光重合性導電ペースト組成物を得た。使用した銅粉末中の酸素濃度は、酸素、窒素同時分析装置

〔(株)堀場制作所製、EMGA-650型〕を用いて測定した結果、0.15重量%であった。このペースト組成物をアルミナセラミックス基板上にロールコーターを用いて塗布し、70℃のオーブン中で乾燥した。乾燥後の膜厚は20 μm であった。次に露光マスクを介して250W超高圧水銀灯の光を窒素雰囲気下で600秒照射し、15分間70℃で熱処理した。その後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を現像液としてスプレー現像した。パターン形成に用いたフォトマスクを、図1に示した。このパターンにおいて40 μm の線幅のものまでパターン化できた。これを窒素雰囲気下500℃で1時間保持し、さらに900℃で30分間焼成した。基板上に残ったパターンの厚みは15 μm であり、金属銅の光沢を有するものであった。また、上記の方法と同様に、線幅1mm、長さ40mm、焼成後の膜厚13 μm のラインパターンを形成し体積抵抗率を測定したところ2.6 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。これは金属銅の体積抵抗率である1.7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ に近い値であった。

【0046】

【実施例2】メチルメタアクリレート95モル%、メタアクリル酸5モル%からなる分子量11万のバインダーポリマー50重量部に対して、ペンタエリスリトールトリアクリレート100重量部、イソプロピルチオキサントン3重量部、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル10重量部、エチレングリコールモノエチルエーテル130重量部をかくはんすることによって、感光性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物5重量部に対して、平均粒径2 μm の銅粉末25重量部を3本ロールミルを用いて混練し、光重合性導電ペースト組成物を作成した。使用した銅粉末の酸素含有量は、実施例1と同じ装置を用いて測定した結果、0.1重量%であった。このペースト組成物をロールコーターを用いてセラミックス基板上に全面に塗布し、70℃で乾燥後25 μm の膜を得た。その後紫外線光源である250W超高圧水銀灯で600秒フォトマスクを通して酸素濃度3~5%の窒素雰囲気下で露光し、潜像を形成した。さらにこれを1、1、1-トリクロロエタンを現像液としてスプレー現像法により現像した。図1に示したフォトマスクを用いて像を形成した結果、40 μm のパターンまで現像できた。さらに窒素雰囲気下400℃で60分間保持し、有機バインダー成

*分を除去し、ついで850℃まで昇温することにより粒子を焼結させ、金属銅光沢を有する体積抵抗率3.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の導電体層を得た。

10 【0047】

【実施例3】実施例1と同じ組成の感光性樹脂組成物5重量部に対して、酸素濃度0.08重量%の平均粒径3 μm の銅粉末95重量部を3本ロールミルを用いて混練し光重合性導電ペースト組成物を得た。ロールコーターを用いてセラミックス基板上に10 μm の膜厚で全面に塗布した。実施例1と同様の方法により露光、現像、焼成を行った。その結果、図1に示したフォトマスクパターンにおいて60 μm のパターンを得ることができた。

【0048】

20 【実施例4~6】実施例1と同じ感光性樹脂組成物5重量部に対して、平均粒径1~5 μm の金、銀、パラジウムと銀との合金(パラジウムの含有量は30重量%であった。)25重量部を3本ロールミルを用いて混合し光重合性導電ペースト組成物を得た。これらのペースト組成物を15 μm の膜厚でセラミックス基板上に塗布した。これらの貴金属粉末の酸素含有量はいずれの場合も0.1重量%以下であった。実施例1と同様の方法によって露光、現像を行い、前記フォトマスクパターンにおいて60 μm パターンの形成を確認した。

30 【0049】

【実施例7】スチレンとマレイン酸モノエステルとの共重合体(モンサント社製、商品名、Scripset 550)をバインダーポリマーとして使用し、平均粒径3 μm の銅粉末を25重量部とし、酸素濃度3~5%の窒素雰囲気下で露光する以外は、実施例1と同様に膜厚15 μm 、線幅80 μm の金属銅パターンを得ることができた。

【0050】

40 【実施例8】前記化8で示されるエチレンオキシド変性トリメリロールプロパンアクリレート(30重量部とし、平均粒径3 μm 、酸素含有率0.08重量%の銅粉末を20重量部とする以外は、実施例1と同じ条件で光重合性導電ペースト組成物を作成し、金属銅パターンを形成した。その結果、膜厚10 μm 、線幅60 μm の銅パターンを得た。

【0051】

【実施例9】前記化8で示されるエチレンオキシド変性トリメリロールプロパンアクリレート(80重量部とし、平均粒径3 μm 、酸素含有率0.08重量%の銅粉末を25重量部とする以外は、実施例1と同様に光重合

性導電ペースト組成物を作成し、金属銅パターンを形成した。その結果、膜厚 $10\mu\text{m}$ 、線幅 $60\mu\text{m}$ の銅パターンを得た。

【0052】

【実施例10】バインダーポリマーとして、無水マレイン酸3モル%、スチレン3モル%、メタクリル酸メチル94モル%からなる共重合体を用い、また平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、酸素含有率0.08重量%の銅粉末を用い、現像液として1重量%コリン水溶液を使用する以外は実施例2と同様にして、膜厚 $20\mu\text{m}$ 、線幅 $60\mu\text{m}$ の銅パターンを得た。

【0053】

【実施例11】バインダーポリマーとして分子量36万のポリメチルメタクリレートを用い、平均粒径が $2\mu\text{m}$ の酸化珪素-酸化亜鉛-酸化鉛系ガラスフリット1重量部を添加する以外は実施例2と同様にして線幅 $60\mu\text{m}$ のパターンを形成することが出来た。

【0054】

【実施例12】実施例1と同じ感光性樹脂組成物5重量部に対して、粒径が $0.2\sim 4\mu\text{m}$ に分布し平均粒径が $2\mu\text{m}$ の銅粉末45重量部を酸素濃度10ppm以下の窒素雰囲気下で3本ロールミルを用いて混合し光重合性導電ペースト組成物を得た。得られたペースト組成物を $15\mu\text{m}$ の膜厚でアルミナ基板上に塗布した。用いた銅粉末の酸素含有量は0.1重量%以下であった。実施例1と同様の方法によって露光、現像を行い、前記フォトマスクパターンにおいてアンダーカットの少ない $40\mu\text{m}$ パターンの形成を確認した。焼成後に得られた金属銅薄膜の体積抵抗率は $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0055】

【比較例1】バインダーポリマーとして分子量20万のポリメチルメタクリレートを、光ラジカル発生剤としてベンジルジメチルケタールを使用する以外は実施例2と同様にしてパターン形成を試みたが、スプレー現像後パターンは残存していなかった。

【0056】

【比較例2】光ラジカル発生剤としてベンジル1.5重量部と4、4'-ジメチルアミノ安息香酸エチル3.5重量部を使用する以外は、実施例1と同様にしてパターンの形成を試みたが、表面の光硬化性が悪く線幅 $200\mu\text{m}$ のパターンにおいても欠陥の非常に多いものしか得

られなかった。

【0057】

【比較例3】光ラジカル発生剤として2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノープロパン-1-オン(チバガイギ(株)製、Irgacure907)

1.5重量部と4、4'-ジメチルアミノ安息香酸エチル3.5重量部を、バインダーポリマーとして分子量20万のポリメチルメタクリレートを用いる以外は実施例2と同様にしてパターン化を試みたが、線幅 $200\mu\text{m}$ 以下のパターンの形成は出来なかった。

【0058】

【比較例4】光ラジカル発生剤としてベンゾフェノン5重量部およびミヒラーケトン0.8重量部を用いる以外は実施例1と同様にしてパターンの形成を試みた。その結果、未露光部の溶解性が著しく悪いために露光部と未露光部のコントラストが非常に低いパターンしか得られず、エッジの明確なファインパターンはえられなかった。

【0059】

【発明の効果】本発明の光重合性導電ペースト組成物を用いることによって、従来のペーストでは不可能であった高い導電性を有する厚膜ファインパターンを得ることが可能となった。

【0060】

【図面の簡単な説明】

【0061】

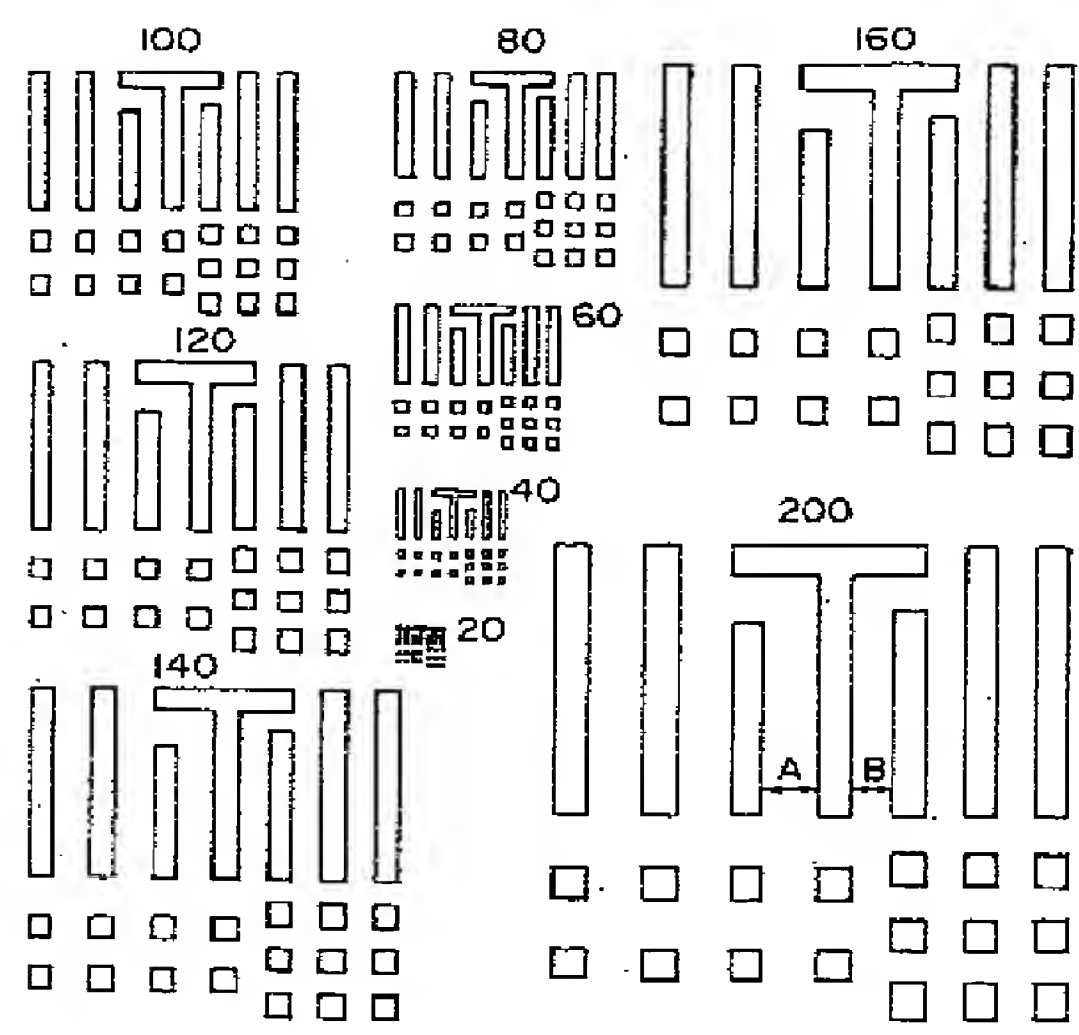
【図1】露光時に用いたフォトマスクパターンを示す説明図である。

【0062】

【符号の説明】

- 20. パターンの線幅(μm)
- 40. パターンの線幅(μm)
- 60. パターンの線幅(μm)
- 80. パターンの線幅(μm)
- 100. パターンの線幅(μm)
- 120. パターンの線幅(μm)
- 140. パターンの線幅(μm)
- 160. パターンの線幅(μm)
- 200. パターンの線幅(μm)
- 40 A. パターン線幅の2倍
- B. パターン線幅の1.5倍

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/40	5 0 1	7124-2H		
H 0 1 B 1/20		A 7244-5G		
H 0 5 K 1/09		D 8727-4E		